

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-217328

⑨ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成1年(1989)8月30日
G 02 F 1/35	3 0 5	7348-2H	
C 08 K 5/00	CAJ		
	KAY	6845-4J	
	KBH	6845-4J	
C 08 L 25/18	LEJ	7445-4J	
101/00	KAJ	2102-4J	⑭ 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 有機非線形光学材料

⑯ 特 願 昭63-41967

⑰ 出 願 昭63(1988)2月26日

⑱ 発 明 者 松 元 史 朗 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑲ 発 明 者 栗 原 隆 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑲ 発 明 者 戒 能 俊 邦 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑳ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

有機非線形光学材料

## 2. 特許請求の範囲

- 分子内に陽イオンを有するπ電子共役系化合物がイオン性のポリマー中に分散されてなることを特徴とする有機非線形光学材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、光双安定素子などの非線形光学素子用素材として有用な有機非線形光学材料に関する。

## 〔従来の技術〕

光電場Eによつて誘起された、非線形効果を含む電気分極Pは一般に

$$P = \epsilon^{(1)} E + \epsilon^{(2)} E \cdot E + \epsilon^{(3)} E \cdot E \cdot E + \dots$$

のように表される。 $\epsilon^{(n)}$ をn次の非線形感受率とよび、n次の非線形光学効果を定量的に表現するテンソルである。二次の非線形光学効果としては、ポッケルス効果、パラメトリック発振、

第二高調波発生(SHG)などが、三次の非線形光学効果としては、第三高調波発生(THG)、カー効果、静電誘導SHG、光強度による屈折率の変化などがある。なかでも光強度によつて屈折率が変化する現象を利用すれば、電気回路が介在しない真性型の光双安定素子の実現が原理的には可能であり、この素子を用いた、光メモリや光論理素子の構成も夢ではない。このため、将来の光素子の中心素材として大いに期待しうる、大きな三次の非線形光学効果を有する材料の探索、開発が、無機材料、有機材料を問わず盛んに行われてきている。

特に、有機の非線形光学材料は、KDPやLiNbO<sub>3</sub>などの無機強誘電体結晶に比べ、一般的に、非線形光学定数が高いこと、応答速度が速いこと、レーザ耐性が優れていること、などの長所を有しているほか、分子の修飾も比較的容易であるため、かなりの種類の低分子の結晶や高分子の薄膜等で、三次の非線形光学効果が評価されている。そのなかで、現在、三次の効

果の最も大きい有機非線形光学材料として知られている材料は、PTB〔2,4-ヘキサジーン-1,6-ビス(p-トルエンスルボナート)〕と呼ばれているポリジアセチレンの一種である。

この材料は、三次の非線形光学特性では前記の無機結晶に比べて格段に優れているが、この材料を用いた光双安定動作はまだ確認されていない。これは、PTBでも、光双安定性を確認しうるほどに十分な三次の非線形光学効果を有してはいないからである。

三次の非線形性の効率が低いという問題以外に、たとえ効率が大きいものでも、これを用いて各種素子を作るに当つては、欠陥のない大型結晶の育成や薄膜結晶化などの難しい問題があり、更に、結晶が得られた場合においても、結晶の機械的強度が劣る、あるいは加工性が悪いなどの問題がある。

これらの問題を解決するためにポリマー中に極めて高効率の非線形光学材料を多量に分散配合させる方法が考えられる。

(2)

する大きな三次の非線形性を発現させうるほど多量にポリマーに分散させうる事が可能になり、この混合系において大きな三次の非線形光学効果を見出し本発明に至つたものである。

分子内に陽イオンを有する「電子共役系化合物」としては、ステルバソリウム塩、フェニルブタジエニルビリジニウム塩などのように、分子内にビリジニウム陽イオンを有する化合物、あるいは、分子内にキノリニウム陽イオンを有する化合物、アンモニウム陽イオンを有する化合物、キサンテン系色素などが挙げられる。また、これら陽イオンの対陰イオンとしては、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン陰イオン、過塩素酸、あるいは四フッ化ホウ素酸などの無機酸の陰イオン、パラトルエンスルホン酸等の有機スルホン酸の陰イオン、シュウ酸、酢酸などのカルボン酸の陰イオンがある。対の陰イオンは分子内に存在する場合と分子内には存在しない場合がある。

イオン性ポリマーとしては、ポリステレンス

(5)

〔発明が解決しようとする課題〕

この場合でも、ポリマーとの相溶性との関連もあり、現在まで光双安定性を発現させうるほどの材料系は報告されていない。

本発明の目的は、既存材料以上に、高効率・高効率の光非線形応答を示す有機非線形光学材料を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明を概説すれば、本発明は有機非線形光学材料に関する発明であつて、分子内に陽イオンを有する「電子共役系化合物」がイオン性のポリマー中に分散されてなることを特徴とする。

従来材料以上の効率を有する三次の非線形光学材料を見出すために、分子内に共役二重結合を含む多くの化合物と、その化合物と相溶性のよいポリマーの混合系を対象に三次の非線形光学効果を評価してきた。その結果、分子内にある種の陽イオンを有する「電子共役系化合物」とイオン性ポリマーの混合系を用いることによつて、陽イオンを有する「電子共役系化合物」が有

(4)

ルホン酸、ポリメタクリル酸、ポリステレンスルホン酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウムやこれらを1成分とするコポリマーなどのスルホン酸やカルボン酸あるいはその塩を分子内に有するポリマーが上記の分子内に陽イオンを有する「電子共役系化合物」との相溶性の点で特に望ましいが、上記化合物との相溶性がよく、かつ透明性のよいポリマーであれば、これらに限定するものではない。

本発明の非線形光学材料の利点をもう1つ挙げるならば、製造性が容易なことである。PTB等の結晶材料の欠点である結晶育成の困難さや材料の加工性、及び機械的強度が弱いことによる取扱いの難しさ等もなく、素子化には適した材料といえる。

なお、本発明による分子内に陽イオンを有する「電子共役系化合物」と上記イオン性ポリマーとからなる高分子組成物は、これらの塩及びポリマーを双方共よく溶解させる溶媒に溶解させ、これをキャストング、あるいはスピンコーチン

(6)

グすることにより得られる。

て示した。

# [ 実施例 ]

以下実施例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

本発明の非線形光学材料の非線形光学特性としては上記材料の薄膜の THG 強度を測定し、三次の非線形感受率  $\chi^{(3)}$  を求めた。THG メーカフリンジの測定には、光源として Nd:YAG レーザと色素レーザの差周波発生から得られた 1.90  $\mu\text{m}$  の光を基本波として用いた。なお、測定の方法については、文献〔エレクトロニクス レターズ (Electron. Lett.) 第 23 巻、第 11 号、第 595 ページ (1987 年)〕に詳しく記載されている。

## 実施例 1 ~ 12、比較例 1

表 1 には、実施例 1 ~ 12 の高分子組成物の 1.9  $\mu\text{m}$  における三次の非線形感受率  $\chi^{(3)}$  の値及び、比較例として三次の非線形材料としては代表的なものである二硫化炭素の  $\chi^{(3)}$  値を合せ

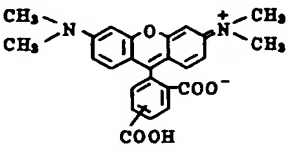
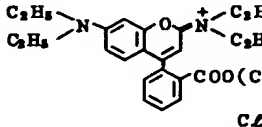
(7)

(8)

表 1

実施例 No.	非線形性を有する低分子化合物 (NLO)	ベースポリマー (BP)	組成比 (NLO:BP)	$\chi^{(3)}$ ( $10^{-12}$ esu)
1	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\text{I}^-$	ポリスチレン スルホン酸 ナトリウム	100:100	1.0
2	$\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{I}^-$	同 上	100:100	3.8
3	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{I}^-$	同 上	100:100	6.2
4	$-\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\text{I}^-$	同 上	100:100	2.7
5	$\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{I}^-$	同 上	100:100	2.1
6	$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	同 上	100:100	7.0
7	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $\text{I}^-$	同 上	100:100	1.1

表 1 (つづき)

実施例 No.	非線形性を有する低分子化合物 (NLO)	ベースポリマー (BP)	組 成 比 (NLO:BP)	$\chi^{(3)}$ ( $10^{-12}$ esu)
8	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{C}_2\text{H}_5$ $2\text{Br}^-$	ポリスチレン スルホン酸 ナトリウム	100:100	2.2
9		同 上	100:100	1.2
10		同 上	100:100	1.2
11	$\text{CH}_3-\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{CH}_3$ $\text{I}^-$	スチレン-スルホン化 スチレン 共重合体	20:100	2.4
12	同 上	メタクリル酸メチル -アクリル酸ナトリウム 共重合体	40:100	3.2
比較例 1	$\text{CS}_2$	-	-	0.2

00

表 1 から明らかなように、本発明の材料、分子内に陽イオンを有するπ電子共役系化合物がイオン性のポリマー中に分散されてなることを特徴とする有機非線形光学材料は、従来材料である二硫化炭素と比較して1桁高い三次の非線形感受率を示すことがわかる。同波長帯におけるPTBの三次の非線形感受率の値は知られていないが、実施例に示した材料の中には、非共鳴状態におけるPTBと同等あるいはそれ以上の値を有しているものがあるとみられる。このように大きな値が得られたのは、実施例に示した分子内に陽イオンを有するπ電子共役系化合物の三次の非線形光学効果が高いのに加えて、これらの化合物と相溶性の高いポリマーを用いることによつてポリマー中への分散濃度を高めることができたからである。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の有機非線形光学材料は、いずれも三次の非線形光学効果がこれまで知られている材料に比べて、非常に大き

いという特長がある。また、本発明の有機非線形光学材料は、製造性や機械的強度にも優れるという特長もある。以上の特長を生かして、本発明による有機非線形光学材料は、三次非線形光学効果を利用した光学素子、例えば光安定性素子、光スイッチ、光メモリなど将来の光通信用光集積素子の中心素材として大いに利用できる。

特許出願人 日本電信電話株式会社  
代 理 人 中 本 安  
同 井 上 昭  
同 吉 横 桂

00

00